

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-054780

(43)Date of publication of application : 10.03.1987

(51)Int.Cl.

C09J 3/16
C08G 59/62
C08G 59/62
H05K 3/38

(21)Application number : 60-193877

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 04.09.1985

(72)Inventor : MATSUDA ITSUO
TOMONAGA KAZUYUKI
YAYOSHI MASAKAZU

(54) ADHESION COMPOSITION FOR FLEXIBLE PRINTED-WIRING BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesion composition for a flexible printed-wiring board having excellent adhesiveness, heat resistance, moisture resistance, flame retardancy, etc., by incorporating three kinds of specified resins, an accelerator, and an inorganic filler into an acrylic elastomer containing functional groups.

CONSTITUTION: An acrylic elastomer (A) containing one or more kinds of functional groups selected from among epoxy, carboxyl and hydroxyl groups is mixed with a poly-p-vinylphenol resin (B), an epoxy resin (C), a polyvinyl butyral resin (D), an accelerator (E) (e.g., dicyandiamide), and an inorganic filler (F) (e.g., silica), as essential components, to give the titled adhesion composition. A suitable amount of component A is 30W70wt% and that of component D is 0.5W5wt%, based on the total of A, B, C and D; the equivalent ratio of the phenolic hydroxyl group of component B to the epoxy group of component C is preferably 0.5W7.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-54780

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月10日

C 09 J 3/16

JFP

A-7102-4J

C 08 G 59/62

NJN

B-6561-4J

NJP

C-6561-4J

H 05 K 3/38

6679-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物

⑯ 特 願 昭60-193877

⑰ 出 願 昭60(1985)9月4日

⑱ 発 明 者 松 田 五 男 川崎市川崎区千鳥町9番2号 東芝ケミカル株式会社千鳥町工場内

⑲ 発 明 者 朝 長 一 之 川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

⑳ 発 明 者 弥 吉 正 数 川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

㉑ 出 願 人 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号

㉒ 代 理 人 弁理士 諸 田 英 二

明 細 書

1. 発明の名称

フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) エポキシ基、カルボキシル基およびヒドロキシル基の群から選ばれた1種又は2種以上の官能基を有するアクリルエラストマー、

(B) ポリパラビニルフェノール樹脂、

(C) エポキシ樹脂、

(D) ポリビニルブチラール樹脂、

(E) 硬化剤促進剤および

(F) 無機充填剤

を必須成分とすることを特徴とするフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 2 接着剤組成物の樹脂成分[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して、(A)アクリルエラストマーを30~70重量%、(D)ポリビニルブチラール樹脂を0.5~5.0重量%それぞれ含有する特許請求の範囲第1項記載の

フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 3 (B)フェノール樹脂のフェノール性水酸基当量(b)と(C)エポキシ樹脂のエポキシ基当量(c)との当量比[(b)/(c)]が0.5~7.0の範囲内である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 4 接着剤組成物の固形分に対して、(F)無機充填剤を3~65重量%含有する特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 5 接着剤組成物の樹脂成分の臭素化率が8重量%以上である特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれか記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、フレキシブル印刷配線板における、金属箔と合成樹脂導電材料との強固な接着性、優れた耐熱性と耐熱劣化性、さらに耐湿性と耐燃性

を具備し、かつ加工特性に優れたフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物に関する。

【発明の技術的背景とその問題点】

近年、電子機器の高密度化、経路短小化に伴って、軽微で立体的な配線又は機能を実装できるフレキシブル印刷配線板の需要が増大している。また民生機器においては、特に安全性の立場から材料の難燃化および耐熱劣化後の接着性の要求が強化されてきている。そして、フレキシブルプリント配線板用接着剤は、合成樹脂薄葉材料と金属箔処理面との接着ばかりでなく、パターン形成をした配線板の金属箔のシャイン面（研磨面）に回路の絶縁用および保護用のカバーレイフィルムを接着するのに使用できることが望ましい。特にカバーレイフィルム接着用のためには、金属箔のシャイン面に強固に接着し、かつランド部分への流れ出しを少量に抑えることができ、パターン回路間の埋込み性が良好でなければならない。その上、保存寿命は、少なくとも室温で1ヵ月、5℃で3ヵ月以上が要求される。更に、生産性

向上および寸法精度を悪くしないために低温で、かつ短時間で加熱、圧着できるという加工性が要求されている。

ところが従来のフレキシブル印刷配線板用接着剤は、ベース薄葉材料として耐熱性、難燃性に優れるポリイミドフィルムを使用した場合でも、前記加工特性の他に接着性、耐熱性、線間絶縁抵抗性、耐熱劣化性および難燃性等を兼備させることは極めて困難であった。従来、フレキシブルプリント配線板用接着剤として、ニトリルゴム系接着剤（特開昭51-135936号、特開昭57-3877号）、ポリアミド系接着剤（特開昭54-125285号）、ポリエステル系接着剤（特開昭50-16866号、特開昭54-7441号）、ポリアクリル系接着剤（特開昭54-162736号）等数多く提案されている。しかしながら前記ニトリルゴム系は、耐熱劣化後の接着性で劣り、150℃で10日間の空中劣化試験後、極端に固くなりやすいという難点があり、またポリアミド系は、吸湿性がやや大きい欠点がある。ポリエステル系は、ポリイミドフィルムに対し接

着力が弱い欠点があり、またポリアクリル系は加熱成形に高温度、かつ長時間を要し、成形温度を下げ時間を短縮すると耐湿性に劣る欠点があった。

【発明の目的】

本発明の目的は、前記の難点および欠点を解消するためになされたもので、接着性、耐熱劣化性、難燃性、耐湿性に優れ、かつカバーレイフィルム接着用として加工特性のよいフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物を提供しようとするものである。

【発明の概要】

本発明者等は、上記目的を達成しようと鋭意検討を重ねた結果、後述する接着剤組成物がフレキシブル印刷配線板の接着剤として好適であることを見だし、本発明に至ったものである。

即ち本発明は、

- (A) エポキシ基、カルボキシル基およびヒドロキシル基の群から選ばれた1種又は2種以上の官能基を有するアクリルエラストマー、
- (B) ポリパラビニルフェノール樹脂、

- (C) エポキシ樹脂、
- (D) ポリビニルブチラール樹脂、
- (E) 硬化剤促進剤および
- (F) 無機充填剤

を必須成分とすることを特徴とするフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物である。

本発明に用いる(A)エポキシ基、カルボキシル基およびヒドロキシル基の群から選ばれた1種又は2種以上の官能基を有するアクリルエラストマーとしては例えばアロンタックS-1511L、S-1511X、S-1015、S-1017（東亜合成化学社製、商品名）、AR-51（日本ゼオン社製、商品名）、ノックタイトPA-501、PA-502（日本メクトロン社製、商品名）、テイサンレジンWSO23、SG51、SG80、SG90（帝國化学産業社製、商品名）等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して用いる。このアクリルエラストマーはエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基のいずれかの官能基を有しているものでよいが、そのなか

で低温で反応するということからエポキシ基を有するものが特に利用される。このアクリルエラストマーの配合量は、接着剤組成物の樹脂成分〔(A)+(B)+(C)+(D)〕に対して30~70重量%であることが望ましい。配合量が30重量%未満では可とう性が悪く、また70重量%を超えると可とう性は良くなるものの加温後の半田耐熱性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明に用いる(B)ポリパラビニルフェノール樹脂としては、例えばマルゼンレジンM、マルゼンレジンMB(丸善石油社製、商品名)等が挙げられ、これらは所望する難燃性によって単独又は2種以上混合して用いる。ポリパラビニルフェノール樹脂は分子構造的には熱可塑性ポリスチレン樹脂に類似しており、パラオキシスチレン樹脂とも呼ばれるがパラ位の水酸基の作用によりエポキシ樹脂との架橋性に富んでいる。

(B)ポリパラビニルフェノール樹脂の配合量は、そのフェノール性水酸基(b)と(C)エポキシ樹脂のエポキシ基(c)との当量比〔(b)

/(c)〕が0.5~7.0の範囲内であることが望ましい。この当量比が0.5未満の場合は加温後の半田耐熱性が低下し、7.0を超えると接着性が低下し、耐熱劣化性が悪く好ましくない。

臭素化は臭素化ポリパラビニルフェノール樹脂、臭素化エポキシ樹脂又はそれらの両者を導入して行われるが、臭素化率は接着剤組成物の樹脂成分に対して8重量%以上であることが望ましい。8重量%未満では難燃性に効果が少ないからである。

本発明に用いる(C)エポキシ樹脂としては、特に制限がなくすべてのエポキシ樹脂が使用される。例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂やそれらを臭素化したエポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上用いる。

本発明に用いる(D)ポリビニルブチラール樹脂としては、例えばデンカブチラール#2000-L、#3000-1、#4000-1(電気化学工業社製、商品名)、エスレックBのBL-3、

BM-1(積水化学工業社製、商品名)等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して用いる。ポリパラビニルブチラール樹脂は、硬化後の接着剤組成物の中で海一島構造をとり、エポキシ樹脂の固さを緩和し耐衝撃性を向上させると考えられる。フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物の場合、固さが緩和され、特に耐熱劣化性を向上させるのに顕著な効果があることを見いだしたものである。ポリビニルブチラール樹脂の配合量は、接着剤組成物の樹脂成分に対して0.5~5.0重量%であることが望ましい。配合量が0.5重量%未満の場合、耐熱劣化性に効果なく、5.0重量%を超えると耐腐蝕性および接着力が低下し好ましくない。

本発明に用いる(E)硬化促進剤としては例えばジシアンジアミド、エビキュアYPH-201(油化シェルエポキシ社製、商品名)、BF₃のイミダゾール錯体AC-4Bシリーズ(丸善石油社製、商品名)、イミダゾール等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用

いる。エポキシ樹脂の架橋は、パラビニルフェノール樹脂およびアクリルエラストマーによってもそれぞれ行われるため、成形条件によってはエポキシ樹脂の硬化促進剤を必要としない場合もあるが、低温で短時間成形を行うためには硬化促進剤を用いる必要がある。配合量は採用する成形条件あるいは所望する保存寿命によって決定する。

本発明に用いる(F)無機充填剤としては、超微粒子無水シリカや水酸化アルミニウム等が挙げられ、単独又は2種以上混合して用いる。無機充填剤の効果としては、表面タック(粘着)の調整とともに、半田処理等の高温における接着剤組成物の膨張収縮を緩和する効果を発揮する。無機充填剤の配合量は、接着剤組成物の固形分に対して3~65重量%であることが望ましい。配合量が3重量%未満では、表面タックが強く、加工性が悪く、また65重量%を超えるとベースとなる導電材料との接れ性が悪く、接着性が低下して好ましくない。

以上の各成分を必須成分とする接着剤組成物の

溶媒としては、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、メチルセロソルブアセテートおよびそれらの混合物が使用できる。接着剤組成物は溶媒に溶解し溶液状態で塗布されるが、溶解前の樹脂成分はそれぞれの原料を混合して調製することも、或いは予備硬化を進めて調製することもできる。

接着剤組成物を介して、合成樹脂薄葉材料と金属箔とのラミネートは、合成樹脂薄葉材料或いは金属箔の少なくともいずれか一方に接着剤組成物を溶液状態で塗布した後、熱風炉中で乾燥し溶剤を揮散し或いは予備硬化を行い、次いで加熱プレスを使用して加熱圧着する方法が採用できる。或いは連続的に塗布乾燥を行い、引きつづき連続的に加熱ロールを通過させ、加熱圧着して巻き取り、後加熱硬化を行う方法などの任意の方法も採用できる。合成樹脂薄葉材料としては、ポリイミドフィルムや極薄積層板等が挙げられ、金属箔

としては、銅箔、アルミニウム箔、ニクロム箔等が使用される。一方カバーレイフィルムの接着に使用するには、前記溶液を通常の塗布装置で合成樹脂薄葉材料の面上に15~35 μ mの膜厚となるように塗布し、乾燥させて溶媒を揮散し或いは予備硬化を行う。しかる後、フレキシブル印刷配線板に適合するようにパターンを形成した後の配線板と重ね合わせ、150~180℃の温度、20~40 kg/cm²の圧力で加熱加圧して接着してラミネートする。

[発明の実施例]

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

実施例 1

アクリルエラストマーSG90（帝国化学産業社製、商品名）をメチルエチルケトン／トルエン＝1/1の混合溶媒に溶解した25%溶液400部、YDB-400（東都化成社製、商品名）の60%トルエン溶液50部、エビコート828（油化シェ

ルエポキシ社製、商品名）28.8部、ポリビニルブチラール樹脂BM-1（積水化学工業社製、商品名）3.2部、臭素化ポリパラビニルフェノール樹脂マルゼンレジンMB（丸善石油社製、商品名）38部、キュアゾールC17Z（四国化成社製、商品名）1.66部、H-43M（昭和軽金属社製、商品名）10.6部、メチルセロソルブ160部およびジオキサン118部をそれぞれ秤量、仕込み、高速攪拌機で十分攪拌し、100メッシュの金網で濾過して、樹脂成分の臭素含有率16~17重量%のフレキシブル印刷配線板用の接着剤溶液を調製した。

次いで厚さ50 μ mのカプトン（デュボン社製、ポリイミドフィルム商品名）に前記の接着剤溶液を、乾燥後約22 μ mの厚さになるように塗布し、100℃で5分間、さらに150℃で2分間乾燥した。その後接着剤塗布面に35 μ mの電解銅箔（福田金属工業社製）を重ね合わせ、熱圧プレスを使用してプレス温度160 \pm 2℃、圧力30kg/cm²、加熱時間60分間の条件でラミネートし、フレキシブル印刷配線用基板を製造した。得られた基板の引

剥がし強さ、耐熱劣化後の接着性、半田耐熱性、耐燃性について試験をした。その結果を第1表に示したが、本発明の効果が確認された。

比較例 1

実施例1において、ポリビニルブチラール樹脂BM-1（積水化学工業社製、商品名）を添加しないで、またエポキシ樹脂としてエビコート828の30.4部を用いた以外は、実施例1と同一条件で接着剤溶液およびこれを用いたフレキシブル印刷配線板用基板を製造した。次いで実施例1と同様な諸試験を行ったので、その結果を第1表に示した。

第 1 表

(単位)

項目	試験方法	例 処理	実施例 1	比較例 1
引剥がし強さ (kg/cm)	JIS-C-6481 に準ずる	A	1.35	1.50
耐熱劣化後の接着性 (kg/cm)	UL-795	150℃×10日	0.63	0.36
半田耐熱性 (秒)	JIS-C-6481 に準ずる	260℃半田浴	60<	60<
難燃性	UL-94	-	V-0	V-0

実施例 2

アクリルエラストマー AR-51 (日本ゼオン社製、商品名) をメチルエチルケトン/トルエン = 1/1 の混合溶媒に溶解した 25% 溶液 360 部、YDB-400 (東都化成社製、商品名) の 60% トルエン溶液 25 部、エピコート 828 (油化シェルエポキシ社製、商品名) 14.4 部、ポリビニルブチラール樹脂 #3000-1 (電気化学工業社製、商品名) 1.6 部、マルゼンレジン MB (丸善石油社製、商品名) 19 部、AC-4B50 (丸善石油

2 表に示した。

実施例 3

アクリルエラストマー SG-80 (帝國化学産業社製、商品名) をメチルエチルケトン/トルエン = 1/1 の混合溶媒に溶解した 20% 溶液 300.3 部、アロンタック S-1015 (東亜合成化学社製、商品名) 9 部、エピコート 828 (前出)

3.5 部、ポリビニルブチラール樹脂 BM-1 (清水化学工業社製、商品名) 2.0 部、マルゼンレジン MB (前出) 27 部、ジシアングアミド 1 部、エビキュア YPH-201 (油化シェルエポキシ社製、商品名) 0.25 部、H-43M (前出)

152.34 部、メチルセロソルブ 300 部、ジオキサン 200 部およびメチルエチルケトン 289 部をそれぞれ秤量仕込み、高速攪拌機で十分攪拌し、100 メッシュ金網で濾過して、樹脂成分に対して臭素含有率 12~13% の接着剤溶液を調製した。

次いで厚さ 25 μm のカプトン (前出) に前記接着剤溶液を、乾燥後約 35 μm の厚さになるように塗布し、120℃で 5 分間、さらに 150℃で 2 分間

社製、商品名) 0.84 部、H-43M (昭和軽金属社製、商品名) 90 部、アエロソル 200 (日本アエロソル社製、商品名) 3 部、メチルセロソルブ アセテート 200 部、エチルセロソルブ 100 部およびジオキサン 100 部をそれぞれ秤量、仕込み、高速攪拌機で十分攪拌し、100 メッシュ金網で濾過して、樹脂成分中の臭素含有率 11~12 重量% の接着剤溶液を調製した。

次いで厚さ 25 μm のカプトン (デュボン社製、ポリイミドフィルム 商品名) に前記の接着剤溶液を、乾燥後約 35 μm の厚さになるように塗布し、120℃で 5 分間、さらに 150℃で 2 分間乾燥した。次いで UL 規格 V-0 のカプトンベース銅張板 (銅箔 35 μm) を評価用にエッチング加工した銅箔のシャイン面に重ね合わせ、熱圧プレスを使用して、プレス温度 160±2℃、圧力 40 kg/cm²、加熱時間 20 分間の条件でラミネートした。得られたカバーレイ被覆について引剥がし強さ、耐熱劣化後の接着性、半田耐熱性、難燃性、加温後の耐半田性、線間絶縁抵抗を試験したので、その結果を第

乾燥した後、UL 規格 V-0 のカプトンベース銅張板 (銅箔 35 μm) を評価用にエッチング加工した銅箔のシャイン面に重ね合わせ、熱圧プレスを使用してプレス温度 170±2℃、圧力 40 kg/cm²、加熱時間 45 分の条件でラミネートしカバーレイ被覆を行った。得られたカバーレイ被覆について引剥がし強さ、耐熱劣化後の接着性、半田耐熱性、難燃性、加温後耐半田性、線間絶縁抵抗、加工性について試験したので、その結果を第 2 表に示した。

比較例 2

実施例 2 においてマルゼンレジン MB (前出) 19 部をフェノールノボラック樹脂 TD-2093 (大日本インキ化学工業社製、商品名) 8.95 部に代替した以外は、実施例 2 と同一条件で接着剤溶液を調製し、ラミネートした。こうして得られたカバーレイ被覆について実施例 2 と同様の試験を行ったので、その結果を第 2 表に示した。

比較例 3

実施例 2 において H-43M (前出) 90 部およ

びアエロジル200(前出)3部を添加しない以外は、すべて実施例2と同一条件で接着剤溶液を調製し、ラミネートした。こうして得られたカバーレイ被覆について、実施例2と同様に試験を行ったので、その結果を第2表に示した。

第2表

項目	試験方法	例	実施例			比較例		
			2	3		2	3	
引張強さ (N/cm)	JIS-C-8481に準ずる	A	1.20	1.05		0.55	1.03	
耐熱劣化後の接合性 (N/cm)	UL-756	150°C×10日	0.59	0.56		0.32	0.56	
半田耐性 (秒)	JIS-C-8481に準ずる	260°C半田浴	60<	60<		80<	60<	
耐熱性	UL-94	-	V-0	V-0		H-B	V-0	
加湿耐半田性	#1	-	合格	合格		不合格	不合格	
検出絶縁抵抗 (Ω)	1mm 間隔×100mm	A	6.05×10^{12}	4.38×10^{12}		3.42×10^{12}	5.11×10^{12}	
	厚クシ型パターン	D-2/100	2.10×10^{12}	3.03×10^{12}		$<10^7$	2.81×10^{12}	
加工性#2	-	-	O	O		X	X	

*1: 40°C×85%RHの雰囲気中に30分間浸漬後、260°Cの半田浴上に20秒間浸漬後、ハガシ等の接着の有無を調べる

*2: O 良好 X 不良

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物は、接着性、耐熱劣化性、耐燃性、加湿後耐半田性、線間絶縁抵抗に優れ、かつカバーレイ用として用いる場合の加工性の良い接着剤組成物であり、それらの特性バランスがよいのでフレキシブル印刷配線板用として好適のものである。

特許出願人 東芝ケミカル株式会社

代理人 弁理士 諸田 英二

